

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-211701

⑤ Int. Cl.³
G 02 B 1/10

識別記号

庁内整理番号
8106-2H

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 低反射率ガラス

⑯ 特 願 昭57-94759

⑰ 出 願 昭57(1982)6月4日

⑱ 発 明 者 小田吉男
横浜市保土ヶ谷区上菅田町435

⑲ 発 明 者 松尾仁
横浜市緑区大熊町39大倉山陽光

ハイツ418号

⑳ 発 明 者 山岸展幸
横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

㉑ 出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

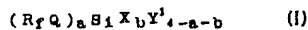
明 細 書

1. 発明の名称

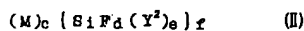
低反射率ガラス

2. 特許請求の範囲

(I) 一般式 (I)



で表わされるポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物と、一般式 (II)



で表わされるフッ化ケイ酸の金属塩との混合物からなる1μ以下の薄膜をガラス表面に形成したことを特徴とする低反射率ガラス。

[但し、上記一般式において、 R_f は炭素数1~20個のポリフルオロアルキル基であつてエーテル結合を1個以上含んでいてもよい、 Q は二価の有機基、 X は低級アルキル基、 Y^1 はハロゲン、アルコキシ基又は $RCOO-$ (但し、 R は水素原子又は低級アルキル基)、 M はLi、

Be, B, Na, Mg, Al から選ばれる金属、 Y^2 は水素、塩素又は $R'COO-$ (但し、 R' は水素原子又は低級アルキル基)であり、 a は1~3の整数、 b は0又は1~2の整数、 c は1又は2の整数、 d は1~4の整数、 e は0又は1~2の整数、 f は c が1のとき1、 c が2のとき1又は3の整数を示す。]

(2) R_f が炭素数1~20個のポリフルオロアルキル基である特許請求の範囲第1項記載の低反射率ガラス。

(3) R_f が $CF_3CF_2CF_2O-(CF_2CF_2O)_mCF_2-$ (但し、 m は1以上の整数)である特許請求の範囲第1項記載の低反射率ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス表面の反射性を低下させた低反射率ガラスに関し、更に詳しく言へば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物とフッ化ケイ酸の金属塩との混合物からなる薄膜をガラス表面に形成した低反射率ガラスに関するものである。

UNRECORDED COPY

建築物の窓ガラス、車輛の窓ガラス、ガラスドア、ショーウィンドー、ショーケース、光学レンズ、光学機器類のガラス、メガネレンズなどは太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映り、透視性や透明性に支障をもたらしている。

一方、近年、省エネルギー政策から太陽光の利用が進められ、集熱効果を向上させた太陽集熱器が開発されていて、効率を増大するには集熱部に用いるガラスなどの透光材料の反射損失を除去又は低減化させ、大量のエネルギーを通過させることが必要となつている。

従来から、ガラス表面の反射防止法は光学部品を中心に開発が進められていて、ガラス表面に金属酸化物、金属フッ化物、金属窒化物などの薄膜を設ける真空蒸着法あるいはスパッタリング法が光学レンズ、メガネレンズ、フィルターなどに実用化されている。又、ガラス表面に高分子物質からなる低反射処理剤を塗布、吹付け、あるいは浸漬することにより処理剤の塗膜

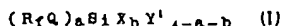
を形成する処理剤及び処理方法が提案されている。

しかしながら、上記方法において、真空蒸着法あるいはスパッタリング法は装置の機構上及びコスト面から適応物品は小型精密光学部品に限定され、又、連続的製造には適していない。低反射処理剤の塗膜を吹付け法、浸漬法などにより形成する方法では、形成された低反射塗膜が、ガラスの洗浄作業により剥離するなど、処理剤の耐久性あるいは耐候性に欠点がある。

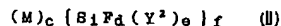
本発明者は、上記の如き問題点の認識に基づいて、ガラスの透視性、透明性を損うことなく、吹付け法、浸漬法など既知の方法によつてガラス表面に低反射処理剤の薄膜を形成し、その性能が長期にわたり持続され得る低反射率ガラスを提供すべく、種々研究、検討を重ねた結果、ポリフルオロアルキル基含有化合物（以下、 R_f 基含有化合物と略す）はフッ素原子の分極率が小さく、従つて屈折率も低く、例えば C_8F_{18} の屈折率（25℃、以下同じ）は1.271、 $(C_8F_9)_3N$

は1.290、 $(CF_3=CF_2/CF_2OCF=CF_2)$ の重合体は1.330であり、ガラス表面に薄膜を形成することにより低反射率ガラスが得られること、又、 R_f 基含有化合物をガラス表面へ強固に接着して低反射性を長期間にわたり持続するためにはガラス表面の $SiOH$ 基と反応する $-Si-O-R$ 、 $-Si-Hal$ (Hal はハロゲン) の存在が好ましく、 $-Si-O-R$ は水の存在で加水分解し架橋反応を起こし、ガラス表面の $SiOH$ と反応してガラス表面に化学的に接着することが可能となることから、 R_f 基含有化合物とシラン化合物との反応によつて得られる R_f 基含有シラン化合物が優れていること、更に、該化合物をガラス表面へ薄膜として形成せしめた後の薄膜の硬度を高めるにはフッ化ケイ酸の金属塩の混合使用が好ましく、低反射性及び薄膜の硬度を著るしく向上させるという事実を見出したものである。

かくして、本発明は上記知見に基づいて完成されたものであり、一般式 (I)



で表わされる R_f 基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物と、一般式 (II)



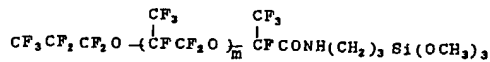
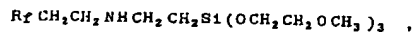
で表わされるフッ化ケイ酸の金属塩との混合物からなる 1μ 以下の薄膜をガラス表面に形成したことを特徴とする低反射率ガラスを提供するのである。

[但し、上記一般式において、 R_f は炭素数 1 ~ 20 個のポリフルオロアルキル基であつて、エーテル結合を 1 個以上含んでいてもよい、 Q は二価の有機基、 X は低級アルキル基、 Y^1 はハロゲン、アルコキシ基又は $RCOO-$ (但し、 R は水素原子又は低級アルキル基)、 M は Li , Be , B , Na , Mg , Al から選ばれる金属、 Y^2 は水素；塩素又は $R'COO-$ (但し、 R' は水素原子又は低級アルキル基) であり、 a は 1 ~ 3 の整数、 b は 0 又は 1 ~ 2 の整数、 c は 1 又は 2 の整数、 d は 1 ~ 4 の整数、 e は 0 又は 1 ~ 2 の整数、 f は c が 1 のとき 1、 c が 2 のとき 1 又は 3 の整数を示す。]

本発明における低反射率ガラスの低反射処理剤は、上記の如き一般式(I)で表わされる R_f 基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物と一般式(II)で表わされるフッ化ケイ酸の金属塩との混合物からなるが、 R_f 基含有シラン化合物の R_f は炭素数1~20個のパーフルオロアルキル基あるいはエーテル結合を1個以上含

む $CF_3CF_2CF_2-(CF_2CF_2O)_mCF_2-$ であるのが望ましく、特に炭素数4~12個のパーフルオロアルキル基、 m は2~10の整数であるのが好適である。 Q は二価の有機基であり、 X は炭素数1~4の低級アルキル基が選定される。 Y^1 はハロゲン、アルコキシ基又は $RCOO-$ で R は水素又は低級アルキル基であり、 Y^1 は好ましくは $-Cl$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 CH_3COO- 、 C_2H_5COO- が選定される。 a は1~3の整数、 b は0又は1~2の整数である。

而して、上記の R_f 基含有シラン化合物は種々の方法あるいは経路で入手され得るが、例えば



が挙げられる。

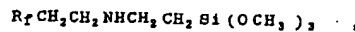
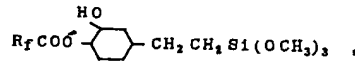
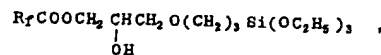
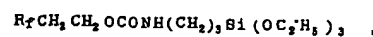
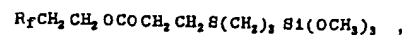
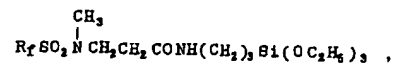
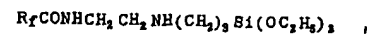
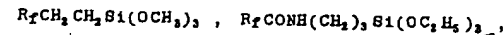
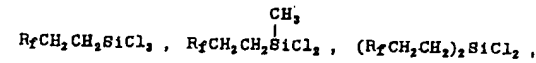
一般式(II)で表わされるフッ化ケイ酸の金属塩の M は Li 、 Be 、 B 、 Na 、 Mg 、 Al から選ばれ、 Y^2 は水素、塩素、アルコキシ基又は $R'COO-$ で R' は水素又は低級アルキル基であり、 Y^2 は好ましくは $-Cl$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 CH_3COO- 、 C_2H_5COO- が選定される。 c は1又は2の整数、 d は4~6の整数、 e は0又は1~2の整数、 f は c が1のとき1、 c が2のとき1又は3の整数である。

フッ化ケイ酸の金属塩としては、例えば Li_2SiF_6 、 Na_2SiF_6 、 $BeSiF_6$ 、 $MgSiF_6$ 、 $B_2(SiF_6)_3$ 、 $Al_2(SiF_6)_3$ 、 $Li_3SiF_6(OH)_2$ 、 $Li_2SiF_6(OCH_3)_2$ 、 $Li_2SiF_6(OCOCH_3)_2$ が挙げられる。

本発明における低反射率ガラスの低反射処理剤は、前記一般式(I)の R_f 基含有シラン化合物

R_fQ 化合物と $RSiY^1$ 化合物との反応を含む工程によつて合成される。かかる合成反応は活性水を必要としない溶媒を使用してもよく、反応温度は0~150℃、反応時間は1~50時間で行われる。

本発明において、上記一般式(I)の R_f 基含有シラン化合物としては、例えば



又は該化合物の部分加水分解縮合物と一般式(II)のフッ化ケイ酸の金属塩とを混合攪拌することにより得ることができる。混合比率は R_f 基含有シラン化合物に対し、フッ化ケイ酸の金属塩は $1/20 \sim 10/1$ から選ばれ、好ましくは $1/5 \sim 5/1$ である。混合攪拌は R_f 基含有シラン化合物を適当な溶媒、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルにより1~10%の溶媒分散液とし、フッ化ケイ酸の金属塩1~30%水溶液中、好ましくは5~15%水溶液中に添加し、室温で1~20時間攪拌することにより行なわれる。

かくして得られる R_f 基含有シラン化合物とフッ化ケイ酸の金属塩とからなる混合物は、ガラスの低反射処理剤として優れた効果を示すのみならず、撥水撥油剤としての効果も優れている。該処理剤は単独で用い得るが、エチルシリケート、クロロシラン、シランカップリング剤などを1種又は2種以上混合することも可能である。ガラス表面への使用形態は常法に従つて、

溶剤溶液、溶媒分散液、乳濁液、エアゾールなど任意の形態に調製され得るが、更に他の R_f 基含有重合体、ブレンダーなどを混合してもよく、又、帯電防止剤、架橋剤など適宜添加剤を添加することもできる。

R_f 基含有シラン化合物とフッ化ケイ酸の金属塩からなる低反射処理剤は溶媒に対して 0.1 ~ 20 重量%の溶媒分散液として調製するのが好ましい。而して、かかる溶媒分散液型低反射処理剤のガラス表面への薄膜形成方法は、既知の吹付け法、浸漬法などが採用され得るが、低反射率ガラスとして望ましい薄膜の厚さは 1μ 以下であり、好ましくは 0.1 ~ 0.5 μ である。形成される薄膜の厚さは処理条件によつて決定され、例えば浸漬法では処理剤濃度と引上速度の關係で決定される。ガラス表面に薄膜を形成せしめた後、100%相対湿度下、100℃以上の温度で20分間以上キュアリング処理を施すことにより、薄膜のガラス表面への接着を強固なものとし、好適な低反射率ガラスが得られ

る。

本発明の低反射率ガラスの可視光における反射率は 0.5 ~ 0.8 % であり、通常のソーダ石灰ガラスの反射率 4.2 % に対し優れた効果が認められる。更に、形成された薄膜の硬度は鉛筆硬度 6 H であり、 R_f 基含有シラン化合物のみの薄膜の 4 B に対し顕著な向上が認められる。

本発明の低反射率ガラスの用途は特に限定されることなく、種々の例が挙げられ、例えば、建築物の窓ガラス、車輛の窓ガラス、ガラスドア、ショーウィンドー、ショーケース、光学機器類のガラス、太陽光集光用ガラスなどに用いることができる。

本発明の低反射率ガラスの評価法は次の通りである。即ち、反射率は自記分光光度計正反射光測定付属装置（日立製作所製：323型）を使用して波長 540 $m\mu$ の入射角 5° における反射率を測定することにより行ない、薄膜の厚さは「タリステップ」（Rank Taylor Hobson 社製）を使用して針圧を測定することにより行ない、

更に薄膜の硬度は鉛筆引き試験機（JIS-K5401）を使用して鉛筆硬度を測定することにより行なつた。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

合成例 1

$C_nH_{2n+1}CH=CH_2$ （但し、 n は 6, 8, 10, 12 の混合物で平均値 9.0）99.2 g（0.2 モル）、 H_2SiCl_2 32.5 g（0.24 モル）、 $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 0.052 g を温度計、攪拌機、冷却管を装着した内容積 200 ml の四つ口フラスコに入れ、乾燥窒素気流下でゆつくり攪拌しながら 80℃ で、20 時間反応させた。反応終了後、蒸留することにより反応生成物を得た。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると

$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SiCl_3$ であり、それへの転化率は 95 % であつた。

合成例 2

合成例 1 の反応生成物 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SiCl_3$

63.2 g（0.1 モル）、メタノール 200 g を混合し、乾燥窒素をバブリングして生成する HCl を除去しながら反応させた。この反応の終点は生成した HCl を定量して確認した。反応終了後、過剰のメタノールを留去して反応生成物を得た。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ であり、それへの転化率は 100 % であつた。

合成例 3

$C_nF_{2n+1}COOCH(CH_3)_2$ （ n は 6, 8, 10, 12 の混合物であり平均値 9.0）111.2 g（0.2 モル）、 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 44.2 g（0.2 モル）、乾燥テトラヒドロフラン 150 g を、温度計、攪拌機、冷却管を装着した内容積 300 ml の四つ口フラスコに入れ、乾燥窒素気流下でゆつくり攪拌しながら還流温度（約 60℃）で 5 時間反応させた。テトラヒドロフランを留去し反応生成物を得た。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると $C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ であり、それへの転化率は 100 % であつた。

合成例 4

$$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\left(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\right)_7-\text{CF}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$$
 69.0 g
 (0.1 モル)、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 22.1 g
 (0.1 モル)、乾燥テトラヒドロフラン 150 g を
 合成例 3 と同様の方法で反応させた。反応生成
 物はガスクロマトグラフィーで分析すると

$$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\left(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\right)_7-\text{CF}(\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2$$
 であり、それへの収化率は 100 % であった。

合成例 5

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (n は 6, 8, 10, 12
 の混合物であり、平均値 9.0) 113.6 g (0.2
 モル)、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 39.2 g (0.2 モル)、
 アジビスイソブチロニトリル 4.6 g、乾燥ベン
 ゾトリフルオリド 150 g を温度計、攪拌機、
 冷却管を装着した内容積 300 ml の四つ口フラ
 スコに入れ、乾燥窒素気流下 60℃ で 20 時間
 反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフ
 ィーで分析すると $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 であり、それへの収化率は 100 % であった。

キュアリングした。処理後、ガラス表面に形成
 された薄膜の厚さを測定し、次に反射率及び薄
 膜の硬度を測定した。測定結果を第 1 表に示す。

実施例 2 ~ 5

実施例 1 の反応生成物を合成例 2 ~ 5 の反応
 生成物に変えた他は実施例 1 と同様の方法で、
 溶剤分散液を調製し、実施例 1 と同様の方法で
 ガラス板に処理した後、薄膜の厚さ、反射率及
 び薄膜の硬度を測定した。測定結果を第 1 表に
 示す。

実施例 6 ~ 10

実施例 2 の Li_2SiF_6 を他のフッ化ケイ酸の
 金属塩に変えた他は実施例 1 と同様の方法で溶
 剤分散液を調製し、実施例 1 と同様の方法でガ
 ラス板に処理した後、薄膜の厚さ、反射率及び
 薄膜の硬度を測定した。測定結果を第 1 表に示
 す。

比較例 1

合成例 2 の反応生成物 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 61.8 g、Cataloid SN (触媒化成社製：酸性タ

実施例 1

合成例 1 の反応生成物 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$
 (但し、n は 6, 8, 10, 12 の混合物であり
 平均値 9.0) 5 g をエチレングリコールモノメ
 チルエーテルで希釈して 100 g とした溶剤溶
 液を調製した。次に Li_2SiF_6 の 20 % 水溶液 25
 g を攪拌機を装着した 300 ml の三つ口フラ
 スコに入れ、攪拌しながら、エチレングリコール
 モノメチルエーテル 75 g をゆつくり添加して
 分散液とし、更に攪拌を続けながら前記調製済
 みの $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 5 % エチレングリコ
 ールモノメチルエーテル溶液 100 g を加え、5
 時間室温にて混合攪拌し、溶剤分散液を調製し
 た。

別に、洗剤及びアセトンで洗浄し、1 % 塩酸
 溶液に浸漬後、乾燥したガラス板 (ソーダ石灰
 ガラス 3 × 3 cm) を用意して、300 ml のビー
 カー中に 200 g 入った上記調製済みの溶剤分
 散液中に浸漬し、引上速度 1.0 cm/分 で引上げ
 た後、100 % 相対湿度中、160℃ で 1 時間

イブ 20 % 水分散液) 103.0 g、

$$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$$
 20.6 g、アセトン

330 g を温度計、攪拌機を装着した内容積
 500 ml の四つ口フラスコに入れ、20℃、
 24 時間反応させた。反応生成物にアセトン
 を加え 5 % アセトン溶液とし、実施例 1 と同様の
 方法でガラス板に処理した後、薄膜の厚さ、反
 射率及び薄膜の硬度を測定した。測定結果を第
 1 表に示す。

比較例 2

合成例 2 の反応生成物 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 10 g をエチレングリコールモノメチルエー
 テル 200 g 溶液とし、実施例 1 と同様の方法で
 ガラス板に処理した後、薄膜の厚さ、反射率及
 び薄膜の硬度を測定した。測定結果を第 1 表に
 示す。

比較例 3

実施例 1 で使用したと同様のガラス板を用意し、
 反射率を測定した。測定結果を第 1 表に示す。

	低 反 射 处 理 剂 组 成	膜 厚 (μ)	反 射 率 (%)	硬 度 (鉛筆)
実施例 1	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SiCl_3$ ($n: 9$, 以下同) / Li_2SiF_6	0.1	0.7	6 H
2	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ / Li_2SiF_6	0.1	0.5	6 H
3	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ / Li_2SiF_6	0.1	0.6	6 H
4	$CF_3CF_2CF_2O-(CF_2CF_2O)_2CF_2CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ / Li_2SiF_6	0.1	0.6	6 H
5	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH_2CH_2S(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ / Li_2SiF_6	0.1	0.5	6 H
6	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ / Na_2SiF_6	0.1	0.6	6 H
7	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ / $BeSiF_6$	0.1	0.6	6 H
8	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ / $MgSiF_6$	0.1	0.8	6 H
9	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ / $B_2(SiF_6)_3$	0.1	0.6	5 H
10	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ / $Li_2SiF_6 \cdot (OCH_3)_2$	0.1	0.7	6 H
比较例 1	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ / Cataloid SN + $\begin{array}{c} CH_2-CHCH_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3 \\ \\ O \end{array}$	0.1	2.8	6 H
2	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	0.1	0.7	4 B
3	无	—	4.2	—